

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-034269

(43)Date of publication of application : 03.02.1995

(51)Int.Cl.

C23F 11/00

C09D 5/08

C09D 5/08

(21)Application number : 05-198948

(71)Applicant : TEIKA CORP

(22)Date of filing : 15.07.1993

(72)Inventor : OKUDA MASAOKI
KONDO HAJIME
FUJIWARA EIJI

(54) ANTI-CORROSIVE PIGMENT COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an anticorrosive pigment composition which is pollution-free, excellent in anticorrosive performance and also excellent in storage stability even if the composition is compounded in a water based coating.

CONSTITUTION: This anticorrosive pigment composition is formed by using the laminar phosphate obtained by allowing an active hydrogen to react partially with ammonia and zinc oxide or the oxide or the hydroxide of alkaline-earth metal jointly. The amount of the ammonia to react with the active hydrogen is 20-80mol.% per total active hydrogen content (but, the hydrogen in a crystal is not contained) preferably, and aluminum bitriphosphate, titanium phosphate, zirconium phosphate or cerium phosphate are preferable as the laminar phosphate, and magnesium oxide or magnesium hydroxide is preferable as the oxide or the hydroxide of alkaline-earth metal and (10/1)-(1/10) is preferable as a combination ratio.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 04.10.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3186908

[Date of registration] 11.05.2001

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-34269

(43)公開日 平成7年(1995)2月3日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 F 11/00		F 8414-4K		
C 0 9 D 5/08	P Q E			
	P Q F			

審査請求 未請求 請求項の数 5 F D (全 12 頁)

(21)出願番号 特願平5-198948

(22)出願日 平成5年(1993)7月15日

(71)出願人 000215800
テイカ株式会社
大阪府大阪市大正区船町1丁目3番47号

(72)発明者 奥田 雅朗
大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ
株式会社内

(72)発明者 近藤 元
大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ
株式会社内

(72)発明者 藤原 栄治
大阪市大正区船町1丁目3番47号 テイカ
株式会社内

(74)代理人 弁理士 三輪 鐵雄

(54)【発明の名称】 防錆顔料組成物

(57)【要約】

【目的】 無公害で、かつ防錆性能が優れ、しかも水系塗料に配合した場合でも貯蔵安定性が優れた防錆顔料組成物を提供する。

【構成】 活性水素を部分的にアンモニアと反応させた層状リン酸塩と、酸化亜鉛またはアルカリ土類金属の酸化物もしくは水酸化物とを併用して防錆顔料組成物を構成する。活性水素と反応させるアンモニアの量は層状リン酸塩の総活性水素量（ただし、結晶水中の水素は含まない）に対して20～80モル%が好ましく、層状リン酸塩としてはトリポリリン酸二水素アルミニウム、リン酸チタン、リン酸ジルコニウムまたはリン酸セリウムが好ましく、アルカリ土類金属の酸化物もしくは水酸化物としては酸化マグネシウムまたは水酸化カルシウムが好ましく、併用割合としては重量比で10/1～1/10が好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 活性水素を部分的にアンモニアと反応させた層状リン酸塩と、酸化亜鉛またはアルカリ土類金属の酸化物もしくは水酸化物とを併用してなることを特徴とする防錆顔料組成物。

【請求項2】 層状リン酸塩が、トリポリリン酸二水素アルミニウム、リン酸チタン、リン酸ジルコニウムまたはリン酸セリウムである請求項1記載の防錆顔料組成物。

【請求項3】 アルカリ土類金属の酸化物もしくは水酸化物が、酸化マグネシウムまたは水酸化カルシウムである請求項1記載の防錆顔料組成物。

【請求項4】 活性水素と反応したアンモニアの量が、層状リン酸塩の総活性水素量（ただし、結晶水中の水素は含まない）に対して20～80モル%である請求項1記載の防錆顔料組成物。

【請求項5】 活性水素を部分的にアンモニアと反応させた層状リン酸塩と、酸化亜鉛またはアルカリ土類金属の酸化物もしくは水酸化物との併用割合が、重量比で10/1～1/10である請求項1記載の防錆顔料組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、防錆顔料組成物に関する。さらに詳しくは、本発明は、無公害で、かつ防錆性能が優れ、しかも世界的な環境問題の高まりの中、VOC（揮発性有機化合物）規制に伴って今後の伸びが期待される水系塗料に配合した場合でも、貯蔵安定性が優れた防錆顔料組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、防錆顔料としては、鉛丹、亜酸化鉛、シアナミド鉛、鉛酸カルシウム、塩基性硫酸鉛、塩基性クロム酸鉛などの鉛系顔料、ジンクロメート、ストロンチウムクロメート、バリウムクロメート、カルシウムクロメートなどのクロム系顔料、リン酸亜鉛、リン酸カルシウム、リン酸アルミニウム、リン酸チタン、亜リン酸塩、次亜リン酸塩などのリン酸塩系顔料、モリブデン酸亜鉛、モリブデン酸カルシウム、リンモリブデン酸亜鉛などのモリブデン酸塩系顔料、そのほかメタホウ酸バリウムなどのホウ酸塩系顔料などが用いられていた。

【0003】しかし、近年は、鉛、クロムなどの重金属元素に対する公害規制が強化され、それに伴って、無公害のリン酸系防錆顔料の使用量が大きく伸びている。特に層状リン酸塩であるトリポリリン酸二水素アルミニウムを配合した防錆顔料組成物は優れた防錆性能を有していて、重金属を含有しない無公害型防錆顔料として、溶剤系、水系、粉体系など、各種の塗料系で広範囲に使用されている（特開昭55-160059号公報）。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、上記トリポリリン酸二水素アルミニウムをはじめ、層状リン酸塩を配合した防錆顔料組成物は、水系塗料での貯蔵安定性を向上させるために、塗料配合上の工夫を必要とする場合があり、VOC（揮発性有機化合物）規制によって、塗料が溶剤系から水系へ移行する技術動向に対して充分に対応できないという問題があった。

【0005】したがって、本発明は、層状リン酸塩を水系塗料にも充分に適応できるようにして、水系塗料に配合した場合でも貯蔵安定性が優れ、かつ防錆性能が優れた防錆顔料組成物を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、層状リン酸塩の活性水素を部分的にアンモニアと反応させて、層状リン酸塩の有する優れた防錆性能を保持しながら、ゲル化など水系樹脂に対する悪影響を及ぼす因子を除き、この活性水素を部分的にアンモニアと反応させた層状リン酸塩と、酸化亜鉛またはアルカリ金属の酸化物もしくは水酸化物とを併用することによって、水系塗料に配合した場合でも貯蔵安定性が優れ、かつ防錆性能が優れた防錆顔料組成物を提供したものである。

【0007】本発明において、上記構成にすることにより、水系塗料に配合した場合でも貯蔵安定性が優れ、かつ防錆性能が優れた防錆顔料組成物が得られるようになる理由は、各成分を詳細に説明していくなかで明らかにする。

【0008】本発明において、層状リン酸塩としては、たとえばトリポリリン酸二水素アルミニウム $[AlH_2PO_3]_n \cdot nH_2O$ （ $n=0$ または2）、リン酸チタン $[Ti(HPO_4)]_2 \cdot nH_2O$ （ $n=1$ または2）、リン酸ジルコニウム $[Zr(HPO_4)]_2 \cdot nH_2O$ （ $n=1$ または2）、リン酸セリウム $[Ce(HPO_4)]_2 \cdot nH_2O$ （ $n=1.33$ または2）などが挙げられる。

【0009】これらの層状リン酸塩は、いずれも活性水素原子を持ち、各種の塩基性物質と反応したり、ゲスト分子を層間にインターカレートさせることが知られている。

【0010】そこで、本発明者らは、層状リン酸塩の有するこのような性質に着目し、その塩基性物質との反応物について、防錆性能ならびに水系塗料中での貯蔵安定性を調べた。すなわち、層状リン酸塩にメチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、トリエチルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどを反応させて、水系塗料に配合した時の貯蔵安定性ならびに防錆性能を調べた。

【0011】その結果、メチルアミン、エチルアミン、ジエチルアミン、水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどと反応させた層状リン酸塩を配合した水系塗料は、貯蔵安定性は良いが、防錆性能は満足のいくものがなく、

またトリエチルアミンと反応させた層状リン酸塩を配合した水系塗料は、貯蔵安定性、防錆性能とも満足のものなかった。

【0012】このように、本発明者らは、どのような塩基性物質を層状リン酸塩に反応させると、防錆性能が優れ、しかも水系塗料に配合した場合でも貯蔵安定性が優れた層状リン酸塩が得られるかについて鋭意検討を重ねた結果、層状リン酸塩をアンモニアと反応させたものが、水系塗料に配合した場合でも貯蔵安定性が優れ、かつ防錆性能が優れていることを見出し、本発明を完成するにいたったのである。

【0013】アンモニアを層状リン酸塩に反応させる先行技術としては、Russian Journal of Inorganic Chemistry 30

(7) 1985 p. 1023~1027に、アンモニアを気相法によってトリポリリン酸二水素アルミニウム中の活性水素原子と反応させる例が開示されている。また、カラム中にトリポリリン酸二水素アルミニウムを充填し、そのカラム上部から塩化アンモニウム溶液を流しながらカラム中にてトリポリリン酸二水素アルミニウム中の活性水素原子をアンモニアと反応させる例も開示されている。

【0014】また、特開平4-243908号公報においては、層状リン酸塩に銀イオンを導入する際に、銀イオンをアンモニウムイオンで銀アンミン錯体としてインターカレートさせている例が開示されている。

【0015】本発明で用いる活性水素原子をアンモニアと反応させた層状リン酸塩を得るにあたっては、気相反応、湿式反応のいずれも採用することができる。

【0016】気相反応の場合は、たとえば、前記の Russian Journal of Inorganic Chemistry 30 (7) 1985 p. 1023~1027に開示されている方法に従って行うことができる。すなわち、層状リン酸塩を密閉容器に入れ、そこにアンモニアガスを流入すればよく、層状リン酸塩の総活性水素量（ただし、結晶水中の水素は含まない）の20モル%以上がアンモニアと反応した時点で終了すればよい。

【0017】湿式反応の場合は、水、エタノール、ベンゼンなどの溶媒中において、層状リン酸塩の活性水素をアンモニアと反応させればよい。

【0018】反応生成物にアンモニアが導入されたか否かは、X線回折測定およびCHN元素分析によって判定することができる。X線回折測定では層状リン酸塩の層間距離を測定することによってアンモニアが層状リン酸塩の層間に導入されたか否かが判定でき、CHN元素分析では層状リン酸塩の層間に導入されたアンモニアの量を測定することができる。

【0019】層状リン酸塩の活性水素と反応させるアンモニアの量としては、元の層状リン酸塩の総活性水素量

（ただし、結晶水中の水素は含まない）の20~80モル%が好ましい。すなわち、活性水素と反応したアンモニアの量が層状リン酸塩の総水素量の20モル%より少ない場合は、水系塗料に配合したときの貯蔵安定性を十分に向上させることができず、また、活性水素と反応したアンモニアの量が層状リン酸塩の総水素量の80モル%より多くなると、防錆性能が低下する。そして、より望ましい効果の発現を考えると、層状リン酸塩の活性水素と反応させるアンモニアの量としては、層状リン酸塩の総水素量の30~50モル%程度が好ましい。

【0020】上記の酸塩基反応には、通常、数時間から数千時間必要であるが、アンモニアガスに水分を共存させると反応が促進され、60分間程度でも反応が終了するようになる。

【0021】本発明においては、上記の活性水素を部分的にアンモニアと反応させた層状リン酸塩が防錆作用を発揮する主成分となるものであるが、活性水素をアンモニアと反応させたときに、なぜ、層状リン酸塩が優れた防錆性能を保持しながら、水系塗料に配合した場合でも優れた貯蔵安定性を持ち得ようになるかは現在のところ必ずしも明確ではないが、活性水素をアンモニアと反応させることによって、水系樹脂に対する適合性が向上し、樹脂のゲル化など塗膜の緻密性を低下させる要因が大幅に減少するので、塗料としての貯蔵安定性のみならず、塗膜として評価される防錆性能も改良されるものと考えられる。

【0022】本発明においては、上記の活性水素を部分的にアンモニアと反応させた層状リン酸塩に、酸化亜鉛またはアルカリ土類金属の酸化物もしくは水酸化物を併用するが、これは、上記の層状リン酸塩が一種の固体酸としての性質を有し、そのままでは、塗膜を酸性側にして防錆効果を低下させたり、あるいは過剰に溶出して塗膜に膨れ（ふくれ）を生じさせて防錆効果を低下させるおそれがあるので、酸化亜鉛またはアルカリ土類金属の酸化物もしくは水酸化物を併用することによって、塗膜を中性に保ち、かつ塗膜を緻密にさせて塗膜の膨れを抑制して防錆効果を高めるためである。

【0023】酸化亜鉛としては特別のものを要せず、通常、工業用として使用されているものを用いることができる。また、アルカリ土類金属の酸化物もしくは水酸化物としては、たとえば酸化マグネシウム、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、酸化カルシウム、水酸化カルシウム、炭酸カルシウムなどが用いられるが、特に酸化マグネシウムや水酸化カルシウムなどが好ましい。

【0024】本発明の防錆顔料組成物において、上記の活性水素を部分的にアンモニアと反応させた層状リン酸塩と、酸化亜鉛またはアルカリ土類金属の酸化物もしくは水酸化物との併用割合としては、重量比で10/1~1/10、特に10/1~10/10が好ましい。

【0025】すなわち、活性水素を部分的にアンモニア

10

20

30

40

50

と反応させた層状リン酸塩の割合が上記範囲より少なくなると、防錆性能が低下したり、水系塗料中での貯蔵安定性が悪くなり、また、上記活性水素を部分的にアンモニアと反応させた層状リン酸塩の割合が上記範囲より多くなると、上記活性水素を部分的にアンモニアと反応させた層状リン酸塩の増加に伴い防錆顔料組成物中の水可溶性成分が増加するため、塗膜に仕上げた時に膨れが生じて防錆効果を低下させる原因になる。

【0026】本発明の防錆顔料組成物の調製にあたり、活性水素を部分的にアンモニアと反応させた層状リン酸塩と、酸化亜鉛またはアルカリ土類金属の酸化物または水酸化物との混合は、乾式混合、湿式混合のいずれによっても行うことができる。特に塗料化にあたって防錆顔料組成物を安定性の悪い樹脂に分散させる必要がある場合には、湿式混合法でそれらの成分をあらかじめ湿式反応させておくことが好ましい。

【0027】湿式反応は、バッチ式、連続式のいずれでも可能であり、反応において添加する各成分の混合順序は、いずれを先に加えても構わない。湿式反応時の反応温度は、室温から80℃までの範囲が適しており、反応時間は通常30分～3時間が好ましい。反応終了後は、反応スラリーを濾過、乾燥し、得られた乾燥物を粉碎することによって、目的とする防錆顔料組成物を得ることができる。

【0028】この湿式反応について、好適な具体例を例示しつつ、さらに詳しく説明すると、まず、室温から80℃に調節された層状リン酸塩の水系スラリーを作製し、そこに層状リン酸塩の総活性水素量（ただし、結晶水中の水素は含まない）の20～80モル%に相当するアンモニウムイオンを水中で放出する化合物を投入する。そのような化合物としては、たとえば水酸化アンモニウム、リン酸アンモニウム、硫酸アンモニウム、炭酸アンモニウムなどが挙げられるが、特に水酸化アンモニウムが好ましい。そして、水中で0.5～3時間程度反応させる。

【0029】ついで、上記活性水素を部分的にアンモニアと反応させた層状リン酸塩に対して重量比で10/1～1/10の酸化亜鉛またはアルカリ土類金属の酸化物もしくは水酸化物を投入し、室温から80℃までの温度を保持したまま0.5～3時間攪拌する。その後、上記のスラリーを脱水、濾過、乾燥し、粉碎する。ここでスラリー温度を室温から80℃までの温度とするのは、反応温度が低いと反応時間が長くなるというだけのことであり、それによって特に反応条件が限定されるものではない。

【0030】上記の湿式反応においては、添加順序を逆にしてもよい。すなわち、まず、層状リン酸塩に対して重量比で10/1～1/10の酸化亜鉛またはアルカリ土類金属の酸化物もしくは水酸化物のスラリーを作製しておき、室温から80℃までの温度に保ち、その中に層

状リン酸塩を投入し0.5～3時間攪拌する。ついで、層状リン酸塩の総水素量の20～80モル%に相当するアンモニウムイオン源を投入し、0.5～3時間程度イオン交換反応させる。その後、該スラリーを脱水、濾過、乾燥、粉碎することによって、目的とする防錆顔料組成物を得ることができる。

【0031】本発明の防錆顔料組成物は、特に水系塗料に配合した場合でも優れた貯蔵安定性を持ち得るようにしたものであるが、塗料化にあたってはそれに限られることなく、水溶性樹脂、ディスパージョン樹脂、エマルジョン樹脂（カチオン電着塗料用エマルジョン樹脂、アニオン電着塗料用エマルジョン樹脂を含む）をはじめとする水系樹脂はもとより、塗料用樹脂として用いられるものであれば特に制限を受けることなく各種のものをを用いることができる。たとえば、ボイル油、油性ワニス、フェノール樹脂、アミノ樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ビニル樹脂、アクリル樹脂、フッ素樹脂、シリコン樹脂、ポリエステル樹脂などの各種塗料用合成樹脂、塩化ゴム、環化ゴムなどのゴム誘導体、その他繊維素誘導体などを、単独または併用して使用することができる。

【0032】また、本発明の防錆顔料組成物を塗料用樹脂に分散させる場合、活性水素を部分的にアンモニアと反応させた層状リン酸塩と、酸化亜鉛またはアルカリ土類金属の酸化物または水酸化物とをあらかじめ混合することなく、それらを別々に塗料用の樹脂中に添加して、樹脂中でそれらが混ざり合うようにしてもよい。

【0033】

【実施例】つぎに、実施例をあげて本発明をさらに具体的に説明する。ただし、本発明はそれらの実施例のみに限定されるものではない。なお、以下において量を示す部数や濃度を示す%は重量基準によるものである。

【0034】実施例1

アンモニアの分圧が350mmHgとなるように充填したデシケーター内にトリポリリン酸二水素アルミニウム1gを入れ、460時間放置後、生成物に吸着しているアンモニアを除去するため、アンモニアと反応させたトリポリリン酸二水素アルミニウムの重量が一定になるまで真空ポンプで吸引した。このようにして活性水素を部分的にアンモニアと反応させたトリポリリン酸二水素アルミニウムを得た。

【0035】つぎに、上記の活性水素を部分的にアンモニアと反応させたトリポリリン酸二水素アルミニウム10部と、イオン交換水30部とで水性スラリーを作製し、80℃まで昇温した。その後、酸化亜鉛6部を上記水性スラリー中に投入し、80℃を保持したままで約1時間攪拌した。ついで、該スラリーを脱水、濾過し、100℃で16時間乾燥した後、粉碎することによって、防錆顔料組成物を得た。なお、上記のようにして活性水素と反応したアンモニアの量はトリポリリン酸二水素ア

ルミニウムの総活性水素量（ただし、結晶水中の水素は含まない）に対して70モル%であった。

【0036】実施例2

ベセルに入ったアンモニア水をデシケーター内に入れ、そのベセル上にトリポリリン酸二水素アルミニウム1gを放置した。この時のデシケーター内はアンモニアの分圧が350mmHg、水の分圧が10mmHgであった。そして、約30分後にアンモニア水を除き、生成物に吸着しているアンモニアおよび水を除去するため、アンモニアと反応したトリポリリン酸二水素アルミニウムの重量が一定になるまで真空ポンプで吸引した。このようにして活性水素を部分的にアンモニアと反応させたトリポリリン酸二水素アルミニウムを得た。

【0037】つぎに、上記の活性水素を部分的にアンモニアと反応させたトリポリリン酸二水素アルミニウム10部と、酸化亜鉛4部とを乾式混合することによって、防錆顔料組成物を得た。なお、上記のようにして活性水素と反応したアンモニアの量はトリポリリン酸二水素アルミニウムの総活性水素量（ただし、結晶水中の水素は含まない）に対して74モル%であった。

【0038】実施例3

イオン交換水1000gに対し酸化亜鉛を150g投入して酸化亜鉛スラリーを作製した。このスラリーを約50℃まで昇温した後、トリポリリン酸二水素アルミニウムを300g投入し、約50℃で2時間湿式処理した。

【0039】つぎに、上記スラリーに28%アンモニア水を40g投入し、1時間反応させた。その後、該スラリーを脱水、濾過し、100℃で12時間乾燥した後、粉碎することによって、防錆顔料組成物を得た。なお、上記のようにして活性水素と反応したアンモニアの量はトリポリリン酸二水素アルミニウムの総活性水素量（ただし、結晶水中の水素は含まない）に対して35モル%であった。

【0040】実施例4

イオン交換水1000gに対し酸化マグネシウムを200g投入して酸化マグネシウムスラリーを作製した。このスラリーを約50℃まで昇温した後、トリポリリン酸二水素アルミニウムを300g投入し、約50℃で湿式処理した。

【0041】つぎに、上記スラリーに28%アンモニア水を40g投入し、1時間反応させた。その後、該スラリーを脱水、濾過し、100℃で12時間乾燥した後、粉碎することによって、防錆顔料組成物を得た。なお、上記のようにして活性水素と反応したアンモニアの量はトリポリリン酸二水素アルミニウムの総活性水素量（ただし、結晶水中の水素は含まない）に対して35モル%であった。

【0042】実施例5

イオン交換水1000gに対し水酸化カルシウムを120g投入して水酸化カルシウムスラリーを作製した。こ

のスラリーを約50℃まで昇温した後、トリポリリン酸二水素アルミニウムを300g投入し、約50℃で2時間湿式処理した。

【0043】つぎに、上記スラリーに28%アンモニア水を40g投入して1時間反応させた。その後、該スラリーを脱水、濾過し、100℃で12時間乾燥した後、粉碎することによって、防錆顔料組成物を得た。なお、上記のようにして活性水素と反応したアンモニアの量はトリポリリン酸二水素アルミニウムの総活性水素量（ただし、結晶水中の水素は含まない）に対して35モル%であった。

【0044】実施例6

水溶性のジルコニウム塩である $ZrOCl_2$ を23.5g純水500mlに溶解し、その中に85%リン酸46.1g(P_2O_5 / ZrO_2 のモル比1.5)を攪拌しながら徐々に滴下した。その結果、白色のゲル状沈殿が得られたので、これを遠心分離した後、さらに85%リン酸を30g加え、混合した後、ルツボごと130℃に温度設定された電気炉中に入れ、130℃に加熱した水蒸気を吹き込み、水蒸気の存在下で130℃で4時間反応させた。

【0045】得られた反応生成物は白色を呈していた。この反応生成物を水洗、脱水、乾燥した後、粉碎した。この粉碎物はX線回折測定の結果、リン酸ジルコニウム $[Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O]$ であると判明した。また、このリン酸ジルコニウムの層間距離は7.6Å(76nm)であった。

【0046】ついで、イオン交換水1000gに対し酸化亜鉛を60g投入して酸化亜鉛スラリーを作製し、このスラリーを約50℃まで昇温した後、上記のリン酸ジルコニウムを100g投入し、約50℃で2時間湿式処理した。

【0047】ついで、上記スラリーに28%アンモニア水を30g投入し、1時間反応させた。その後、該スラリーを脱水、濾過し、100℃で12時間乾燥した後、粉碎することによって、防錆顔料組成物を得た。なお、上記のようにして活性水素と反応したアンモニアの量はリン酸ジルコニウムの総活性水素量（ただし、結晶水中の水素は含まない）に対して74モル%であった。

【0048】実施例7

水酸化チタン $[Ti(OH)_4]$ 11.6gと、85%リン酸34.6g(P_2O_5 / TiO_2 のモル比1.5)とを実施例4と同様に磁製ルツボ中でよく攪拌混合し、得られた混合物をルツボごと110℃に温度設定された電気炉中に入れ、110℃に加熱して水蒸気を吹き込み、水蒸気の存在下で水酸化チタンとリン酸とを110℃で5時間反応させた。

【0049】得られた反応生成物は白色を呈していた。この反応生成物を水洗、脱水、乾燥した後、粉碎した。この粉碎物はX線回折測定の結果、リン酸チタン $[Ti$

(HPO_4)₂ · H_2O) であると判明した。また、このリン酸チタンの層間距離は7.6 Åであった。

【0050】上記のようにして得られたリン酸チタン130gをイオン交換水400gと混合し、得られたスラリーに28%アンモニア水を35g投入し、約60℃まで昇温して、約1時間反応させた。

【0051】つぎに、上記スラリーに酸化亜鉛を60g投入し、約1時間湿式処理した。その後、該スラリーを脱水、濾過し、100℃で16時間乾燥した後、粉碎することによって、防錆顔料組成物を得た。なお、上記のようにして活性水素と反応したアンモニアの量はリン酸チタンの総活性水素量（ただし、結晶水中の水素は含まない）に対して58モル%であった。

【0052】実施例8

市販の酸化セリウム（試薬特級、99% CeO_2 ）19.5gと85%リン酸31.2g（ P_2O_5 / CeO_2 のモル比1.2）とを磁製ルツボ中でよく攪拌混合し、得られた混合物をルツボごと180℃に温度設定された電気炉中に入れ、180℃に加熱した水蒸気を吹き込み、水蒸気存在下で酸化セリウムとリン酸とを180℃で4時間反応させた。

【0053】得られた反応生成物は淡黄色を呈していた。この反応生成物を水洗、脱水、乾燥した後、粉碎した。この粉碎物はX線回折測定の結果、リン酸セリウム〔 $\text{Ce}(\text{HPO}_4)_2 \cdot 1.33\text{H}_2\text{O}$ 〕であると判明した。また、このリン酸セリウムの層間距離は15.9 Åであった。

【0054】上記のようにして得られたリン酸セリウム330gをイオン交換水400gと混合し、得られたスラリーに28%アンモニア水を50g投入し、約60℃まで昇温して、約1時間反応させた。

【0055】つぎに、上記スラリーに酸化亜鉛を80g投入し、約1時間湿式処理した。その後、該スラリーを脱水、濾過し、100℃で16時間乾燥した後、粉碎することによって、防錆顔料組成物を得た。なお、上記のようにして活性水素と反応したアンモニアの量はリン酸セリウムの総活性水素量（ただし、結晶水中の水素は含まない）に対して45モル%であった。

【0056】実施例9

28%アンモニア水40gに代えてリン酸第一アンモニウム60gを用いた以外は、実施例3と同様に処理することによって、防錆顔料組成物を得た。なお、この実施例9において、活性水素と反応したアンモニアの量はトリポリリン酸二水素アルミニウムの総活性水素量（ただし、結晶水中の水素は含まない）に対して28モル%であった。

【0057】比較例1

ベセルに入ったアンモニア水をデシケーター内に入れ、そのベセル上にトリポリリン酸二水素アルミニウム1gを放置した。この時のデシケーター内はアンモニアの分

圧が350mmHg、水の分圧が10mmHgであった。

【0058】約1時間後にアンモニア水を除き、生成物に吸着しているアンモニアおよび水を除去するため、アンモニアと反応したトリポリリン酸二水素アルミニウムの重量が一定になるまで真空ポンプで吸引した。このようにして活性水素を部分的にアンモニアと反応させたトリポリリン酸二水素アルミニウムを得た。なお、上記のようにして活性水素と反応したアンモニアの量はトリポリリン酸二水素アルミニウムの総活性水素量（ただし、結晶水中の水素は含まない）に対して70モル%であった。

【0059】比較例2

28%アンモニア水40gを15gに変えた以外は、実施例3と同様に処理することによって、顔料組成物を得た。なお、この比較例2において、活性水素と反応したアンモニアの量はトリポリリン酸二水素アルミニウムの総活性水素量（ただし、結晶水中の水素は含まない）に対して13モル%であった。

【0060】比較例3

28%アンモニア水40gを110gに変えた以外は、実施例3と同様に処理することによって、顔料組成物を得た。なお、この比較例3において、活性水素と反応したアンモニアの量はトリポリリン酸二水素アルミニウムの総活性水素量（ただし、結晶水中の水素は含まない）に対して96モル%であった。

【0061】比較例4

28%アンモニア水40gに代えて40%メチルアミン123gを用いた以外は、実施例3と同様に処理することによって、顔料組成物を得た。

【0062】比較例5

28%アンモニア水40gに代えて70%エチルアミン101gを用いた以外は、実施例3と同様に処理することによって、顔料組成物を得た。

【0063】比較例6

28%アンモニア水40gに代えて100%ジエチルアミン115gを用いた以外は、実施例3と同様に処理することによって、顔料組成物を得た。

【0064】比較例7

28%アンモニア水40gに代えて100%トリエチルアミン14gを用いた以外は、実施例3と同様に処理することによって、顔料組成物を得た。

【0065】比較例8

28%アンモニア水40gに代えて4N-水酸化ナトリウム64gを用いた以外は、実施例3と同様に処理することによって、顔料組成物を得た。

【0066】比較例9

28%アンモニア水35gに代えて0.1N-エチレンジアミン750mlを用いた以外は、実施例7と同様に処理することによって、顔料組成物を得た。

【0067】比較例10

ブチルアミンの0.1N-ベンゼン溶液を100ml作製し、その中にトリポリリン酸二水素アルミニウム5gを加えて攪拌した。このスラリーに超音波を5時間照射処理した。超音波の照射は発信周波数28kHzで行い、処理温度は25℃であった。

【0068】この超音波処理後、スラリーを脱水、濾過し、100℃で16時間乾燥した後、粉碎して、ブチルアミンを層間に含むトリポリリン酸二水素アルミニウムを得た。このブチルアミンを層間に含むトリポリリン酸二水素アルミニウム100部と酸化マグネシウム20gとを乾式混合することによって、顔料組成物を得た。

【0069】比較例11

ブチルアミンに代えてオクチルアミンを用いた以外は、比較例10と同様に処理することによって、オクチルアミンを層間に含むトリポリリン酸二水素アルミニウムを*

*得た。

【0070】このオクチルアミンを層間に含むトリポリリン酸二水素アルミニウム100部と水酸化カルシウム40部とを乾式混合することによって、顔料組成物を得た。

【0071】ここで、実施例1～5および9で使用されているトリポリリン酸二水素アルミニウムの原体の層間距離および活性水素を部分的にアンモニアと反応させた後の層間距離（以下、「反応後の層間距離」という）、実施例6で使用されているリン酸ジルコニウムの原体の層間距離および反応後の層間距離、実施例7で使用されているリン酸チタンの原体の層間距離および反応後の層間距離、実施例8で使用されているリン酸セリウムの原体の層間距離および反応後の層間距離を表1に示す。

【0072】

【表1】

		層間距離 (Å)	
		原 体	反 応 後
実施例1	トリポリリン酸二水素アルミニウム	7.9	8.8
実施例2	トリポリリン酸二水素アルミニウム	7.9	8.8
実施例3	トリポリリン酸二水素アルミニウム	7.9	7.8
実施例4	トリポリリン酸二水素アルミニウム	7.9	8.0
実施例5	トリポリリン酸二水素アルミニウム	7.9	8.1
実施例6	リン酸ジルコニウム	7.6	8.8
実施例7	リン酸チタン	7.6	7.7
実施例8	リン酸セリウム	16.1	13.5
実施例9	トリポリリン酸二水素アルミニウム	7.9	7.9

【0073】つぎに、上記実施例1～9の防錆顔料組成物および比較例1～9の顔料組成物を用いてそれぞれ常乾型エマルジョン樹脂系塗料を調製し、塗膜形成後、塩水噴霧試験および貯蔵安定性試験を行った。その結果を試験例1として示す。なお、この試験例1においては、比較対照のため、防錆顔料としてK-ホワイト#84S（商品名、テイカ社製の活性水素をアンモニアと反応させていないトリポリリン酸二水素アルミニウム系防錆顔料）、リン酸亜鉛およびストロンチウムクロメートを用いてそれぞれ常乾型エマルジョン樹脂系塗料を調製し、同様の試験を行った。

【0074】また、上記実施例1～9の防錆顔料組成物および比較例1～11の顔料組成物を用いてそれぞれ常乾型中油アルキッド樹脂系塗料を調製し、塩水噴霧試験を行い、その防錆効果を調べた。その結果を試験例2に

おいて示す。また、この試験例2においても、比較対照のため、K-ホワイト#84S（商品名、前出）、リン酸亜鉛およびストロンチウムクロメートを用いてそれぞれ常乾型中油アルキッド樹脂系塗料を調製し、同様の試験を行った。

【0075】試験例1

表2に示す配合の常乾型エマルジョン樹脂系塗料を調製し、塗膜形成後、塩水噴霧試験および貯蔵安定性試験を行った。

【0076】1-1 防錆塗料の調製

表2に示す配合で21種類の常乾型エマルジョン樹脂系塗料を調製した。

【0077】

【表2】

	配 合 成 分	配 合 量
グ リ ン ド	防錆顔料 ※1	10.0部
	水	14.3部
	メチルカルビトール	23.1部
	タモール165 (21%) ※2	3.3部
	トライトンCF-10 ※3	0.4部
	ノブコDF-122NS ※4	1.1部
	アクリゾールRM-1020 (20%) ※5	8.1部
	ベンガラ	23.1部
	沈降性炭酸カルシウム	60.0部
レ ッ ト ダ ウ ン	メインコートHG-54 (40%) ※6	236.6部
	テキサノール ※7	6.0部
	ジブチルフタレート	6.0部
	ノブコDF-122NS	1.4部
	28%アンモニア水	1.6部
	5%亜硝酸ナトリウム水溶液	3.0部
	水	10.8部
	合 計	408.8部

【0078】※1 防錆顔料の種類

- 1 実施例1の防錆顔料組成物
- 2 実施例2の防錆顔料組成物
- 3 実施例3の防錆顔料組成物
- 4 実施例4の防錆顔料組成物
- 5 実施例5の防錆顔料組成物
- 6 実施例6の防錆顔料組成物
- 7 実施例7の防錆顔料組成物
- 8 実施例8の防錆顔料組成物
- 9 実施例9の防錆顔料組成物
- 10 比較例1の顔料組成物
- 11 比較例2の顔料組成物
- 12 比較例3の顔料組成物
- 13 比較例4の顔料組成物
- 14 比較例5の顔料組成物
- 15 比較例6の顔料組成物
- 16 比較例7の顔料組成物
- 17 比較例8の顔料組成物
- 18 比較例9の顔料組成物
- 19 K-ホワイト#84S (商品名)
- 20 リン酸亜鉛
- 21 ストロンチウムクロメート

【0079】

- ※2 商品名、Rohm & Haas社製の分散剤
- ※3 商品名、Rohm & Haas社製の湿潤剤
- ※4 商品名、サンノブコ社製の消泡剤
- ※5 商品名、Rohm & Haas社製の増粘剤

※6 商品名、Rohm & Haas社製のアクリルエマルジョン

※7 商品名、チッソ社製の造膜助剤

【0080】1-2 塗装および塗装条件

上記21種類の常乾型エマルジョン樹脂系塗料をそれぞれ下記条件で被塗板上に塗装し、常温で乾燥して塗膜を形成した。

【0081】塗 装：バーコーター塗装

被塗板：脱脂処理軟鋼板 JIS G 3141 (SPCC-SB)、日本テストパネル工業社製

膜 厚：38～41μm

乾 燥：40℃で60時間

【0082】1-3 塩水噴霧試験

上記のように被塗板上に塗膜を形成することによって作製した試験板を、機内温度を35℃に保った塩水噴霧試験機内に入れ、5%塩化ナトリウム水溶液を1kg/cm²で10日間塗膜に噴霧し、試験板のサビ（錆）の発生および塗膜のフクレ（膨れ）を観察した。

【0083】1-4 塩水噴霧試験結果

上記塩水噴霧試験の結果を表3に防錆顔料の種類ごとに示す。防錆効果は試験板のサビ発生防止効果および塗膜のフクレ発生防止効果で評価するが、それらの評価基準は次の通りである。なお、サビ発生防止効果の評価基準はASTM D610-68 (1970)に準拠し、フクレ発生防止効果の評価基準はASTM D714-59 (1965)に準拠している。下記の評価基準からも明らかなように、サビ発生防止効果、フクレ発生防止効

果とも、評価値が高いほど効果が優れている。

【0084】サビ発生防止効果の評価基準

- 5 : サビ発生面積 0.1%未満
 4 : サビ発生面積 0.1%以上～1%未満
 3 : サビ発生面積 1%以上～10%未満
 2 : サビ発生面積 10%以上～33%未満
 1 : サビ発生面積 33%以上

【0085】フクレ発生防止効果の評価基準

- * 5 : 8F
 4 : 8M、6F
 3 : 8MD、6M、4F
 2 : 8D、6MD、4M、2F
 1 : 6D、4MD以上、2M以上
 【0086】
 【表3】

*

	サビ発生防止効果	フクレ発生防止効果
実施例1の防錆顔料組成物	5	5
実施例2の防錆顔料組成物	5	5
実施例3の防錆顔料組成物	5	5
実施例4の防錆顔料組成物	5	5
実施例5の防錆顔料組成物	5	5
実施例6の防錆顔料組成物	5	5
実施例7の防錆顔料組成物	5	5
実施例8の防錆顔料組成物	5	5
実施例9の防錆顔料組成物	5	5
比較例1の顔料組成物	3	2
比較例2の顔料組成物	3	3
比較例3の顔料組成物	2	2
比較例4の顔料組成物	2	1
比較例5の顔料組成物	2	2
比較例6の顔料組成物	2	1
比較例7の顔料組成物	2	1
比較例8の顔料組成物	2	2
比較例9の顔料組成物	2	2
K-ホワイト#84S	5	5
リン酸亜鉛	3	2
ストロンチウムクロメート	5	5

【0087】1-5 塗料の貯蔵安定性試験

上記の塗料配合で各種防錆顔料を含む防錆塗料を調製した。この防錆塗料を40℃の恒温室中に放置し、1週間ごとに1カ月間にわたって経時的に防錆塗料の粘度をB型粘度計にて測定した。

【0088】1-6 塗料の貯蔵安定性試験結果

上記貯蔵安定性試験の結果を表4に防錆顔料の種類ごと

に示す。評価としては、経時的な粘度変化が少ない方がよく、粘度変化が大きい場合は塗料がゲル化して使用できなくなる。なお、表4中の数字の単位はcpsである。

【0089】

【表4】

	初 期	1 週間後	3 週間後	5 週間後
実施例 1	3600	3700	3400	3500
実施例 2	2800	3000	2900	3100
実施例 3	3400	3300	3000	3200
実施例 4	3200	3200	3100	3000
実施例 5	3200	3400	3300	3100
実施例 6	3000	3200	2800	3200
実施例 7	2800	3000	3000	3200
実施例 8	3200	3000	3200	3400
実施例 9	2800	2800	3000	3000
比較例 1	2500	2800	3100	2900
比較例 2	2300	4500	ゲル化	ゲル化
比較例 3	2800	3000	3200	3000
比較例 4	2800	3000	3200	3000
比較例 5	2900	3300	2700	3100
比較例 6	3200	3300	3100	3000
比較例 7	ゲル化	ゲル化	ゲル化	ゲル化
比較例 8	3000	3500	2800	3500
比較例 9	3200	3100	3300	3600
K-ホワイト # 8 4 S	2200	100000以上	ゲル化	ゲル化
リン酸亜鉛	3400	3200	2900	2900
ストロンチウム クロメート	3000	2800	2800	3000

【0090】表3に示すように、実施例1～9の防錆顔料組成物は、サビ発生防止効果、フクレ発生防止効果の評価値とも高く防錆効果が優れていた。また、表4に示すように、実施例1～9の防錆顔料組成物は、貯蔵による粘度増加が少なく、水系塗料中での貯蔵安定性が優れていた。

【0091】これに対し、比較例1～9の顔料組成物は、いずれも防錆効果が低く、また塗料の貯蔵安定性が悪いものもあった。また、活性水素をアンモニアと反応させていないトリポリリン酸二水素アルミニウム系防錆顔料であるK-ホワイト # 8 4 S（商品名）は防錆効果は優れているが、塗料の貯蔵安定性が悪く、逆にリン酸亜鉛は塗料の貯蔵安定性はよいが、防錆効果が悪かった。

【0092】なお、ストロンチウムクロメートは防錆効

果、塗料の貯蔵安定性のいずれも優れているが、6価のクロムを含むため安全性で問題を有している。これに対して、本発明の実施例1～9の防錆顔料組成物は、無公害で安全性での問題がなく、しかも表3および表4に示すように、ストロンチウムクロメートと同等の優れた防錆性能と水系塗料中での貯蔵安定性を有している。

【0093】試験例2

表5に示す配合の常乾型中油アルキッド樹脂系塗料を調製し、塗膜形成後、塩水噴霧試験を行い、その防錆効果を調べた。

【0094】2-1 防錆塗料の調製

表4に示す配合で23種類の常乾型中油アルキッド樹脂系塗料を調製した。

【0095】

【表5】

配 合 成 分	配 合 量
防錆顔料 ※8	5.8部
沈降性硫酸バリウム	9.7部
タルク SSS	7.5部
オーカー	5.8部
ベッコゾール1334EL ※9	57.4部
6%ナフテン酸コバルト	0.3部
24%ナフテン酸鉛	0.7部
デイスパロン501 ※10	0.3部
デイスパロン4200-20 ※11	1.0部
塗料用シンナー ※12	11.5部
合 計	100.0部

【0096】※8 防錆顔料の種類

- 1 実施例1の防錆顔料組成物
- 2 実施例2の防錆顔料組成物
- 3 実施例3の防錆顔料組成物
- 4 実施例4の防錆顔料組成物
- 5 実施例5の防錆顔料組成物
- 6 実施例6の防錆顔料組成物
- 7 実施例7の防錆顔料組成物
- 8 実施例8の防錆顔料組成物
- 9 実施例9の防錆顔料組成物
- 10 比較例1の顔料組成物
- 11 比較例2の顔料組成物
- 12 比較例3の顔料組成物
- 13 比較例4の顔料組成物
- 14 比較例5の顔料組成物
- 15 比較例6の顔料組成物
- 16 比較例7の顔料組成物
- 17 比較例8の顔料組成物
- 18 比較例9の顔料組成物
- 19 比較例10の顔料組成物
- 20 比較例11の顔料組成物
- 21 K-ホワイト#84S (商品名)
- 22 リン酸亜鉛
- 23 ストロンチウムクロメート

【0097】※9 商品名：大日本インキ化学工業社製の固形分濃度50%の常乾型中油アルキッド樹脂液

※10 商品名：楠本化成社製のポリエステル樹脂系皮張防止剤

※11 商品名：楠本化成社製の沈降防止剤

20 ※12 関西ペイント社製の塗料用シンナー

【0098】2-2 塗装および塗装条件

上記23種類の常乾型中油アルキッド樹脂系塗料をそれぞれ下記条件で被塗板上に塗装し、常温で乾燥して塗膜を形成した。

【0099】塗 装：バーコーター塗装

被塗板：脱脂処理軟鋼板 JIS G 3141 (SPCC-SB)、日本テストパネル工業社製

膜 厚：30～32 μm

乾 燥：室温で1週間

30 【0100】2-3 塩水噴霧試験

上記のように被塗板上に塗膜を形成することによって作製した試験板を、機内温度を35℃に保った塩水噴霧試験機内に入れ、5%塩化ナトリウム水溶液を1kg/cm²で14日間塗膜に噴霧し、試験板のサビ（錆び）の発生および塗膜のフクレ（膨れ）を観察した。

【0101】2-4 塩水噴霧試験結果

上記塩水噴霧試験の結果を表6に防錆顔料の種類ごとに示す。なお、防錆効果の評価方法は、試験例1の場合と同様である。

40 【0102】

【表6】

	サビ発生防止効果	フクレ発生防止効果
実施例 1 の防錆顔料組成物	5	5
実施例 2 の防錆顔料組成物	5	5
実施例 3 の防錆顔料組成物	5	5
実施例 4 の防錆顔料組成物	5	5
実施例 5 の防錆顔料組成物	5	5
実施例 6 の防錆顔料組成物	5	5
実施例 7 の防錆顔料組成物	5	5
実施例 8 の防錆顔料組成物	5	5
実施例 9 の防錆顔料組成物	5	5
比較例 1 の顔料組成物	3	2
比較例 2 の顔料組成物	3	3
比較例 3 の顔料組成物	2	2
比較例 4 の顔料組成物	2	2
比較例 5 の顔料組成物	2	2
比較例 6 の顔料組成物	2	2
比較例 7 の顔料組成物	2	2
比較例 8 の顔料組成物	2	1
比較例 9 の顔料組成物	2	2
比較例 10 の顔料組成物	2	1
比較例 11 の顔料組成物	2	1
Kホワイト#84S	3	3
リン酸亜鉛	2	2
ストロンチウムクロメート	5	4

【0103】表6に示すように、実施例1～9の防錆顔料組成物は、サビ発生防止効果、フクレ発生防止効果とも評価値が高く、従来の無公害防錆顔料であるリン酸亜鉛やK-ホワイト#84S（商品名、活性水素をアンモニアと反応させていないトリポリリン酸二水素アルミニウム系防錆顔料）に比べて防錆効果が優れていることはもとより、ストロンチウムクロメートに比べても同等以

上の防錆効果を示した。このように、本発明の実施例1～9の防錆顔料組成物は、溶剤系塗料においても優れた防錆性能を有していた。

【0104】

【発明の効果】以上説明したように、本発明の防錆顔料組成物は、無公害で、かつ防錆性能が優れ、しかも水系塗料に配合した場合でも貯蔵安定性が優れていた。